

LAS ZEOLITAS NATURALES DE ESPAÑA

Jorge Luis Costafreda Mustelier

Fundación Gómez Pardo

(Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid)

(Universidad Politécnica de Madrid).

C/ Alenza, 1. 28003. Madrid. España.

1. Introducción

A pesar de su geología tan antigua, compleja y variada, España no posee grandes yacimientos de zeolitas. Los estudios realizados hasta la fecha sólo han revelado pequeños indicios relacionados con las formaciones volcánicas y volcanosedimentarias de la Península Ibérica y del Archipiélago Canario.

No fue hasta el año 2005 cuando investigadores de la Escuela de Minas y Energía de Madrid (Calvo, B. *et al.*, 2005) describen la presencia de mordenita asociada a esmectitas (*montmorillonita*) en las formaciones volcánicas calco-alcalinas de la Caldera de los Frailes, en Cabo de Gata, marcando el punto de partida de importantes investigaciones sucesivas.

Dado el modo de ocurrencia de la mineralización, las investigaciones se llevaron a cabo más allá de los límites naturales de la Caldera de los Frailes, cubriéndose así zonas de alteración hidrotermal en *El Collado del Sacristán*, *Cortijo del Aire*, *Morrón de Mateo*, *Presillas Bajas*, *Las Higuericas*, *Rodalquilar* y *Los Trancos* (Costafreda, J.L., 2008); sin embargo, aunque los resultados no negaron la presencia de zeolita tampoco aseguraron una abundancia notable. De este modo, se llegó a la conclusión de que el yacimiento *San José-Los Escullos* es actualmente el único con reservas industriales de zeolitas descubierto en la Península Ibérica (Costafreda, J.L., 2008).



Figura Nº 1: Plano de ubicación del yacimiento San José-Los Escullos (Costafreda, J.L., 2008).

El verdadero nombre de la concesión es *Los Murcianos*, propiedad de la otrora Minas Volcán, actualmente absorbida por BENESA - Bentonitas Especiales, S.A., empresa fundada en el año 1972 y dedicada a la explotación y tratamiento de arcillas especiales en concesiones ubicadas en diversos puntos de la geografía española. Este yacimiento, en específico, se encuentra en la Provincia de Almería, en una zona próxima a la costa del Mar Mediterráneo, entre los municipios de *San José y Los Escullos*, dentro del área del Parque Natural del Cabo de Gata (ver figura 1).

Hay que destacar que hasta el año 2005 el *todo-uno* extraído del yacimiento *San José-Los Escullos* era considerado como bentonita en su totalidad, y se empleaba, fundamentalmente, como producto absorbente y desodorizante; mientras que los materiales del encajante, así como los que no cumplían los requerimientos de sus análisis de base, eran enviados a las escombreras. Pero gracias al conocimiento detallado de su mineralogía, propiciado por las investigaciones y publicaciones de algunos investigadores (Calvo, B. et al., 2005); (Regueiro, M. et al, 2006); (Costafreda, J.L. et al, 2007); (Costafreda, J.L., 2008) se revalorizó el yacimiento, y se propuso una serie de nuevas aplicaciones de las materias primas.

2. Marco geológico

El origen de las zeolitas del Sureste de España está vinculado con la actividad volcánica que tuvo lugar en este escenario durante el Neógeno; los vestigios de los episodios volcánicos son aún visibles, y se conservan en forma de edificios volcánicos colapsados y calderas. La más antigua de estas estructuras es la conocida como Caldera de los Frailes, que se formó a cuenta del colapso que experimentó un antiguo estratovolcán hace aproximadamente $14,4 \pm 0,8$ millones de años, siendo el evento geológico más antiguo de Cabo de Gata, superando en edad, incluso, a las calderas de Rodalquilar (11 millones de años), Lomilla de Las Palas y El Cinto (Arribas, A., 1992). Constituye en la actualidad una megaestructura de forma circular, con un diámetro aproximado de unos 5 kilómetros (ver figura 2).

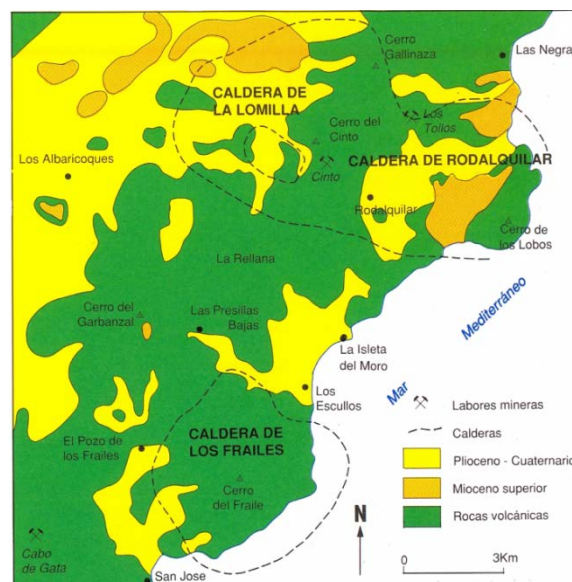


Figura Nº 2: Localización de las calderas volcánicas de Cabo de Gata.

(Fuente: Arribas, A. 1992).

El colapso definitivo de la caldera de los Frailes fue propiciado por la erupción violenta de ignimbritas (Arribas, A. 1992), creando alteraciones geomorfológicas importantes que abrieron vías a través de las cuales irrumpió el mar, con la consecuente inundación del área y de todo el territorio aledaño; no obstante, eran aguas poco profundas, en cuya superficie afloraron las partes apicales de los domos que se formaron durante los eventos volcánicos posteriores, situación que favoreció la acción de los procesos denudativos que actuaron sobre los terrenos emergidos, convirtiéndolos en extensas penillanuras y altiplanicies.

Los episodios volcánicos posteriores se manifestaron pasivamente, lo que tal vez impidió el desencadenamiento de nuevos colapsos estructurales, diferenciándose del ciclo volcánico siguiente en que, además de provocar la expulsión de grandes volúmenes de materiales piroclásticos dacíticos y tobáceos, produjo notables colapsos. Los grandes bloques piroclásticos se depositaron cerca de los focos de erupción, pero los productos tobáceos, más ligeros, viajaron mayores distancias, creando potentes acumulaciones entre las calderas de Los Frailes y Rodalquilar. El proceso volcánico se caracterizó por la alternancia de materiales tobáceos finos, lapillíticos, y piroclásticos, éstos últimos con granulometría gruesa y muy gruesa, que formaron una estratificación estratovolcánica típica, en la cual predominaron siempre los materiales gruesos (Arribas, A. 1992).

A finales del Neógeno, se produjo una subsidencia regional que afectó los terrenos de la caldera, así como al entorno mediano, para producirse posteriormente un nuevo levantamiento de casi 200 metros por encima del nivel del mar. El evento geológico posterior consistió en la erupción y emplazamiento de las andesitas piroxénicas que rellenan la parte superior de la Caldera de Los Frailes, cuyos focos de emisión estuvieron emplazados muy cerca del centro de la caldera (Arribas, A. 1992).

A escala geológica local, cobran particular importancia las investigaciones realizadas por Calvo, B. *et. al.* (2005) y posteriormente por Costafreda, J.L., (2008), que pusieron de manifiesto el carácter de la mineralización zeolítica y sus relaciones con las rocas encajantes. De acuerdo con sus conclusiones, las principales especies litológicas vinculadas espacial y genéticamente con dicha mineralización son las siguientes:

- Dacitas, piroclastos y brechas de composición dacítica y tobácea.
- Tobas dacíticas.
- Andesitas piroxénicas.
- Bentonitas.
- Tobas zeolitizadas.

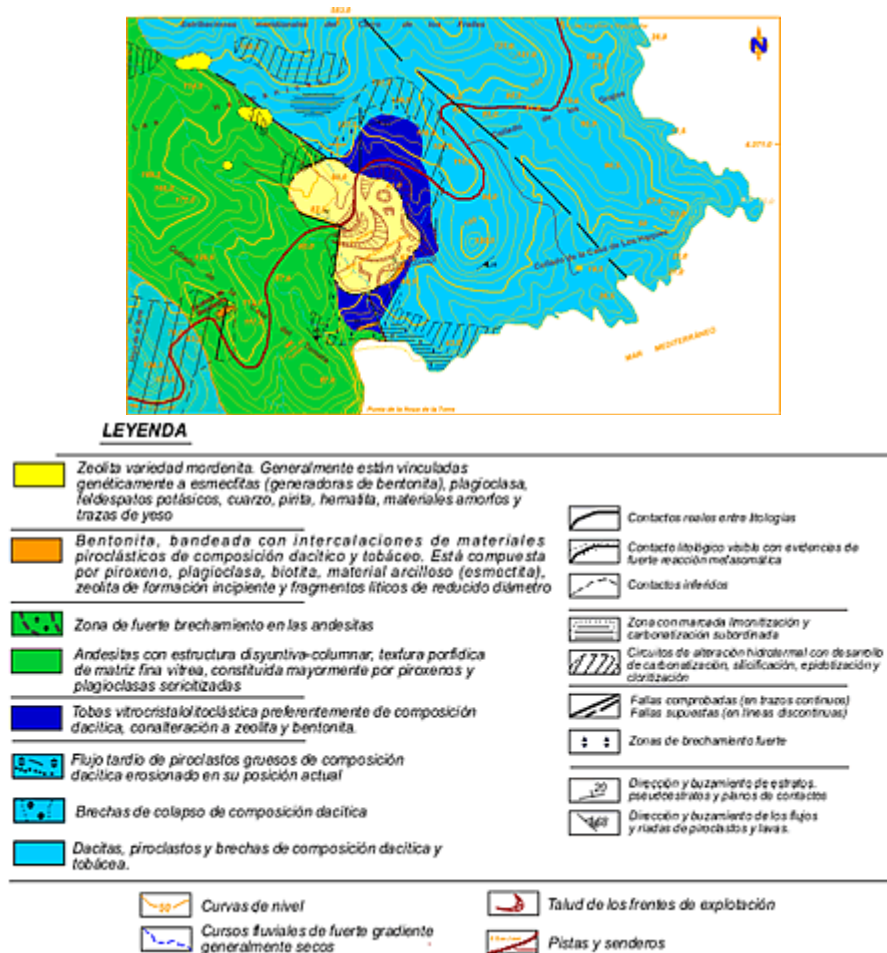


Figura N° 3: Mapa geológico y leyenda del área del yacimiento San José-Los Escullos a escala 1:10.000 (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Dacitas, piroclastos y brechas de composición dacítico-tobácea:

Unos de los principales rasgos de las dacitas es su forma de yacencia rítmica, mediante lo cual alterna con flujos piroclásticos, brechas de dacitas y sus tobas, que puede interpretarse como un vestigio del estilo eruptivo cíclico que caracterizó a los episodios volcánicos en esa época.

Las dacitas forman extensos afloramientos continuos, pero es frecuente encontrarlas seccionadas en megabloques, bloques y brechas de tamaños variables. Muchas veces están afectadas por la alteración propilítica, visiblemente atravesadas por vetas rellenas de material carbonatado residual.

Su estructura, de forma general, es brechosa, bandeada y foliada, donde los fragmentos poseen ciertas orientaciones que indican el movimiento del protoflujo piroclástico, y se encuentran unidos por un cemento de composición dacítico-tobáceo de granos finos. El diámetro de los bloques oscila entre cuatro y treinta centímetros, mientras que el de las partículas cementantes varía entre dos y cuatro milímetros.

Vistas al microscopio, estas rocas exhiben texturas porfídicas, inequigranulares, granular-xenomórficas y granular-hipidiomórficas, mientras que la matriz es microlítica, vítrea y hemivítrea muy fina. El contenido modal en plagioclasa y anfíbol hornblenda puede alcanzar el cuarenta y el treinta por ciento, respectivamente.

Los materiales opacos están representados por magnetita y titanomagnetita, con hábitos xenomórficos, generalmente con poca abundancia.

La edad de las dacitas es de $14,4 \pm 0,8$ Ma y $12,2 \pm 0,5$ Ma (Arribas, A. *et al.* 1992).

Por otra parte, tanto los piroclastos como las brechas que se encuentran ocupando las partes meridional, oriental y septentrional del yacimiento son de composición dacítica y tobácea; cristalizaron en forma de flujos, mantos y riadas a ciertas distancias de los principales centros de emisión volcánicos, siendo evidente que su movimiento fue favorecido por la acción de la fuerza de gravedad, su viscosidad, relativamente media, y la presión ejercida por los elementos volátiles en el interior de la lava (ver figura 4).



Figura Nº 4: Afloramiento de piroclastos de composición dacítica cementados por material tobáceo en el flanco sur del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Tobas dacíticas:

La petrogénesis de estas rocas indica que son tobas vitrocrystalolitoclásticas, en ocasiones ignimbríticas y cineríticas, de composición dacítica (Costafreda, J.L., 2008), que se hallan fuertemente alteradas a zeolita y bentonita en los flancos oriental y meridional del yacimiento. Su color, de un blanco característico, puede degradar hasta el gris claro, y son poco densas, incluso porosas y friables. Por lo general, suelen mostrar bandeamientos y formar grandes escamas.

Están constituidas por vidrio, cuarzo, piroxeno, plagioclasa, biotita, epidota y fragmentos de rocas, con texturas variables del tipo vitrocrystalolitoclástica, bandeada, cinerítica y tufítica.

La matriz es muy fina, vítrea y desvitrificada, muchas veces predomina un cemento de cinerita que engloba cristales recocidos, hinchados, aplastados, torcidos, rotos,

corroídos y pulverizados. Los fenocristales relictos han sido sustituidos isomórficamente por material secundario de naturaleza bentonítica y zeolítica, emplazándose a través de las líneas de los cruceros, microfracturas, y como sustitución pseudomórfica del vidrio volcánico.

Sus contactos con las andesitas por el norte y con los piroclastos y brechas de composición dacítica por el oeste están bien definidos, y ocasionalmente exhiben rasgos de alteración hidrotermal moderada.

Las yacencias medidas en el contacto de las dacitas con los piroclastos dacíticos y sus tobas son N 44° O y N 86° E, respectivamente, con buzamientos variables de 73° al sureste y 81° hacia el Sur.

Andesitas piroxénicas:

Las andesitas piroxénicas marcan la fase más tardía del magmatismo neógeno en el sureste de España (Arribas, A. *et al.* 1992). Forman monumentales afloramientos en las partes noroccidental, occidental y sur del yacimiento *San José-Los Escullos*, donde llegan a alcanzar los cien metros de altura sobre el nivel del mar (ver figura 5). En el momento de su cristalización, dieron lugar a un tipo de estructura denominada disyuntivo-columnar, que ocasionalmente pasa a ser masiva y ligeramente brechosa. Su color típico, el gris oscuro, puede transformarse con frecuencia en gris claro.

Desde el punto de vista estructural, el rumbo de los planos de disyunción es N 60° E, donde un sistema de diaclasas con rumbo N 40° O, corta dichos planos en forma normal, afectando toda la formación. Las intersecciones de estas diaclasas ha provocado la formación de bloques de distintos tamaños.



Figura Nº 5: Afloramiento de andesita brechosa con disyunción columnar, mostrando la formación de bloques independientes a causa de la intersección de grietas de disyunción en el Collado de la Casa del Tomate, al este del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Estas rocas muestran una textura porfídica típica, constituida por fenocristales de plagioclasas, fuertemente sericitizados, y piroxenos parcialmente reabsorbidos en una matriz microlítica, microporfídica, hemivítrea y a veces afanítica, originándose en sus aristas golfos de corrosión y aureolas de reacción.

El hábito de los cristales es xenomórfico-hipidiomórfico, muchos de los cuales acusan contornos dentados bien definidos.

En la composición de esta roca entran también minerales opacos y de alteración secundaria, como magnetita, titanomagnetita, pirita y sericita que no suelen sobrepasar el cinco por ciento de abundancia en la composición modal.

Bentonitas:

El afloramiento más representativo ocupa un área reducida en el flanco sur y occidental del yacimiento, formando una escama subvertical de unos cuarenta metros de largo por diez de ancho, que se extiende en dirección noreste-suroeste (ver figura 6).



Figura N° 6: Vista de un afloramiento de bentonita en el lado sureste del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Presentan texturas cristalolitovitroclástica, piroclástica y orientada; mientras que las estructuras típicas son estratiformes y bandeadas, marcadas por la erosión esferoidal, las huellas de desecación y un visible aspecto esponjoso. Puede apreciarse con mucha frecuencia persistentes intercalaciones de materiales piroclásticos de composición dacítico-tobácea, así como mordenita, cuarzo, plagioclasa, biotita, caolinita y fragmentos líticos poligénicos.

Los afloramientos están cortados por diaclasas verticales y subverticales, que se inclinan en ángulos abruptos de 70°-80° hacia el oeste.

Las bentonitas tienen contacto discordante de dirección N 70° E con estrechos afloramientos de tobas dacíticas y piroclastos de similar composición en el flanco sur del yacimiento *San José-Los Escullos*.

Las diaclasas y fracturas que cortan a las bentonitas afectan por igual a las tobas dacíticas y a los piroclastos tobáceos, testimonio de la actuación de los procesos tectónicos en el área en etapas posteriores a la formación de los litotipos.

Tobas zeolitizadas:

Las tobas zeolitizadas son, por excelencia, las principales rocas portadoras de la mineralización potencial de mordenita, y se encuentran formando extensos afloramientos hacia la parte norte, norte-noroeste y en la zona central del yacimiento. Todos los afloramientos muestran una gran variedad de diaclasas verticales y subverticales, así como planos de fallas con rumbo persistente N 80° O e inclinación de 55° hacia el Sur, en el flanco occidental del yacimiento (ver figura 7).

Ponen de manifiesto una amplia variedad de colores básicamente claros, destacándose, entre muchos, el blanco, el beige, el azul pálido y el gris claro.



Figura Nº 7: Afloramiento de toba zeolitizada en el flanco septentrional del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

La mordenita exhibe una marcada variabilidad morfológica que está representada, preferentemente, por cristales alargados, fibrosos y tabulares, alineados paralelamente o como *haces*, y se entrecrecen con los cristales anhedros, ocasionalmente euhedrales, de esmectitas.

Los únicos contactos definidos de las tobas zeolitizadas con los restantes litotipos están localizados en la parte noroeste del yacimiento y en un punto alejado hacia la zona septentrional.

La posición y el aspecto natural de los afloramientos de tobas zeolitizadas indica que la mordenita pudo haberse formado a partir de procesos metasomáticos de contacto, provocados por la irrupción de disoluciones calientes a través de planos de fallas que se interceptan entre sí en la parte central del yacimiento. Estas disoluciones pudieron afectar a las formaciones porosas, generalmente con extensiones muy restringidas, constituidas por tobas vítreas e ignimbritas de composición dacítica que yacen entre las andesitas piroxénicas y los domos dacíticos (Costafreda, J.L., 2008). En este escenario se conservan aún las aureolas de reacción intensa en los contactos y zonas proximales, donde también precipitaron cantidades variables de cuarzo, carbonatos y sulfuros, formando vetas dispuestas en *stock works*.

La formación de mordenita se produjo a lo largo de una falla de dirección norte-noroeste que atraviesa el yacimiento; en este punto se originaron concentraciones anómalas de zeolita en forma de bolsones dispuestos a ambos lados del plano de falla. En las proximidades de las zonas de enriquecimiento se desarrollaron sectores de alteración hidrotermal que propiciaron la formación de productos secundarios como carbonato, clorita, limonita y cuarzo (ver figura 3).

Las esmectitas se formaron por reemplazamiento hidrotermal del vidrio volcánico contenido en las tobas vítreas e ignimbritas de composición dacítica, fenómeno provocado por disoluciones con alto contenido en Na_2O y MgO . Las concentraciones en iones Na^+ favorecieron la formación de mordenita, mientras que el alto contenido en Mg^{2+} originó las esmectitas (Costafreda, J.L., 2008).

El yacimiento *San José-Los Escullos* representa el punto de mayor concentración industrial de zeolita en todo el entorno conocido de la caldera de Los Frailes y sus alrededores, incluso de toda España (Costafreda, J.L., 2008). Los estudios realizados en áreas cercanas y distales no pronostican la presencia de yacimientos de zeolita con categoría económica.

3. Caracterización mineralógica, química y morfológica

La especie zeolítica encontrada en el yacimiento *San José-Los Escullos* es por lo general muy pura, así lo confirman los resultados de los análisis de las fases que indican contenidos en mordenita entre el 57% y el 97%; mientras que las esmectitas, en su variedad montmorillonita, puede alcanzar el 19%.

Estos porcentajes designan a la mordenita y a las esmectitas como las especies minerales principales, en relación con el bajo contenido que poseen las fases secundarias representadas por plagioclasas (5-12%), feldespato potásico (3-5%), cuarzo (6-14%), pirita (2%), hematita (2%), yeso (*en trazas*) y materiales amorfos en general (12-14%) (ver tabla 1).

Tabla Nº 1: Resultados de los análisis de fases mediante difracción de rayos x de algunos especímenes de zeolitas procedentes del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

XRD phase analyses results									
Sample N°	Smectite	Quartz	K-feldspar	Plagioclase	Mordenite	Pyrite	Gypsum	Hematite	Amorph
S-7	18	6	3	12	57	2	-	-	14
S-9	19	14	5	5	63	-	<i>tr</i>	-	12
S-11	17	13	4	5	97	-	-	2	14

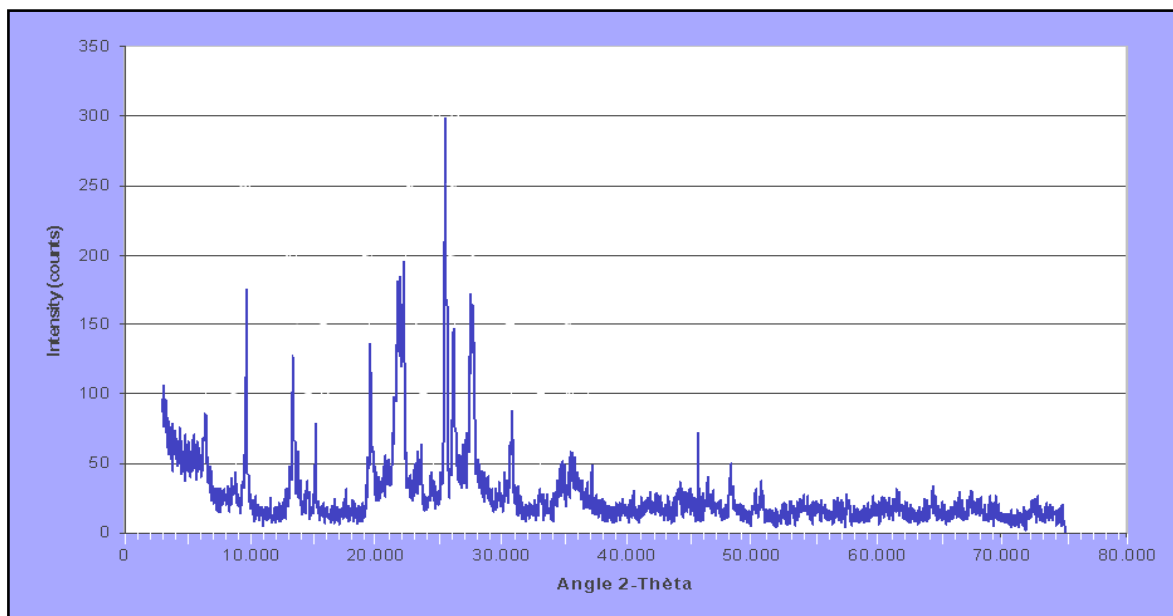


Figura N° 8: Difractograma obtenido por DRX a partir de una muestra de toba zeolitizada del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: *Costafreda, J.L., 2008*).

Las esmectitas, como especie mineral más abundante del yacimiento después de la mordenita, están representadas mayoritariamente por montmorillonita, aunque no es la única especie que representa a estas arcillas. La complejidad geológica del área, en conjunción con los procesos de alteración hidrotermal, favoreció la formación de vermiculita, halloisita, illita y caolinita, además de micas; sin embargo, su abundancia es considerablemente inferior, siendo detectadas únicamente a través del ensayo de los agregados orientados.

De forma general, se puede concluir que las bentonitas están compuestas principalmente por esmectitas que llegan a alcanzar contenidos superiores al sesenta por ciento en peso; son, asimismo, expansivas, y su hinchamiento varía entre los 14,99 Å y los 15,74 Å en estado natural.

En aquellos sectores con gran desarrollo de esmectitas la presencia de mordenita se limita tan sólo al cuatro y al veinte por ciento (*Costafreda, J.L., et al, 2010*).

La mordenita y las esmectitas poseen un fuerte vínculo producto de un acentuado isomorfismo, cuya causa debe apreciarse en un proceso genético común. Esta existencia conjunta produce un reforzamiento de las propiedades de intercambio catiónico de ambos minerales, cualidades que los convierten en materiales puzolánicos activos (*Costafreda, J.L., 2008*).

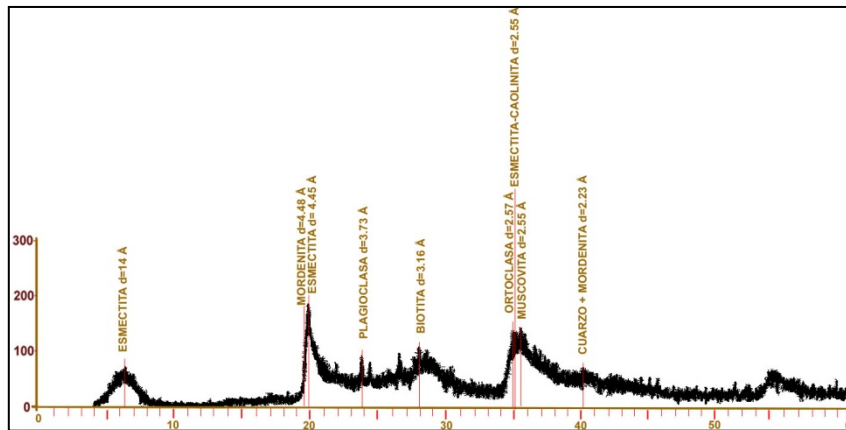


Figura N° 9: Difractograma obtenido por DRX a partir de una muestra de bentonita del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Con los resultados de las investigaciones realizadas en varias muestras del yacimiento *San José-Los Escullos* quedó establecido que la composición química de las especies litológicas portadoras de mordenita y esmeclitas está distribuida, según los datos de los contenidos promedios, en los siguientes porcentajes:

Tobas zeolitizadas:

- Dióxido de silicio (SiO_2): 64,45%
- Alúmina (Al_2O_3): 12,50%
- Óxido de calcio (CaO): 1,45%
- Óxido de sodio (Na_2O): 3,20%
- Óxido de potasio (K_2O): 2,31%
- Óxido de magnesio (MgO): 1,65%
- Óxido de hierro (Fe_2O_3): 1,53%
- Cloro (Cl): 0,80%
- Dióxido de titanio (TiO_2): 0,11%
- P.P.C. (H_2O y volátiles): 12%

Bentonitas:

- Dióxido de silicio (SiO_2): 53,62%
- Alúmina (Al_2O_3): 14,41%
- Óxido de calcio (CaO): 3,94%
- Óxido de sodio (Na_2O): 2,13%
- Óxido de potasio (K_2O): 1,30%
- Óxido de magnesio (MgO): 3,36%
- Óxido de hierro (Fe_2O_3): 1,62%
- Cloro (Cl): 0,28%
- Dióxido de titanio (TiO_2): 0,14%
- P.P.C. (H_2O y volátiles): 19,2%

Parte de los compuestos mencionados en las relaciones precedentes aparecen descompuestos en su forma simple, mediante los ensayos de espectrometría. Los resultados se muestran parcialmente en la figura 10, donde se aprecia la distribución elemental obtenida del sondeo de un cristal de mordenita pura del yacimiento *San José-Los Escullos* (Costafreda, J.L., 2008).

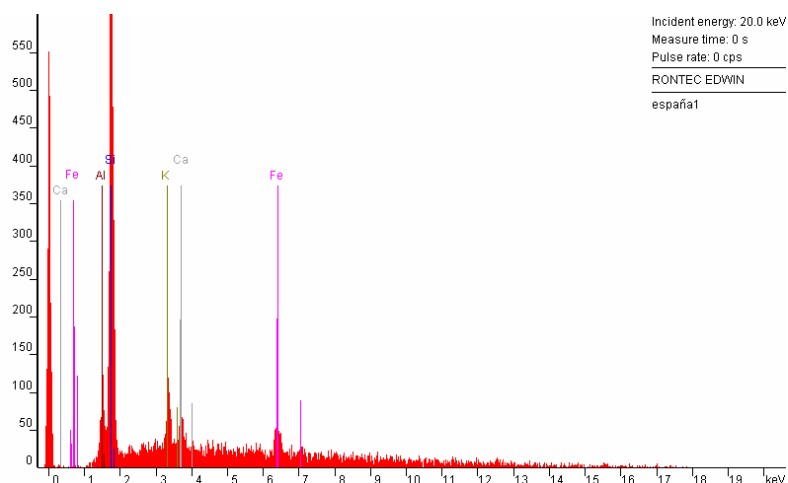


Figura N° 10: Espectrograma elemental de un cristal de mordenita del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

La mordenita contenida en las tobas zeolitizadas exhibe una amplia variedad de texturas y hábitos cristalinos, mostrando morfologías alargadas, fibrosas y aciculares, con colores gris y blanco (ver figura 10). Forma también agregados cristalinos compactos con hábitos tabulares cortos, de color gris claro hasta blanco, con caras bien definidas, y sus aristas suelen adoptar formas dentadas. Así, en los individuos más pequeños las caras están poco definidas y crecen a expensas de los cristales mayores, adoptando un aspecto escamoso. El tamaño de los cristales supera las veinticinco micras.

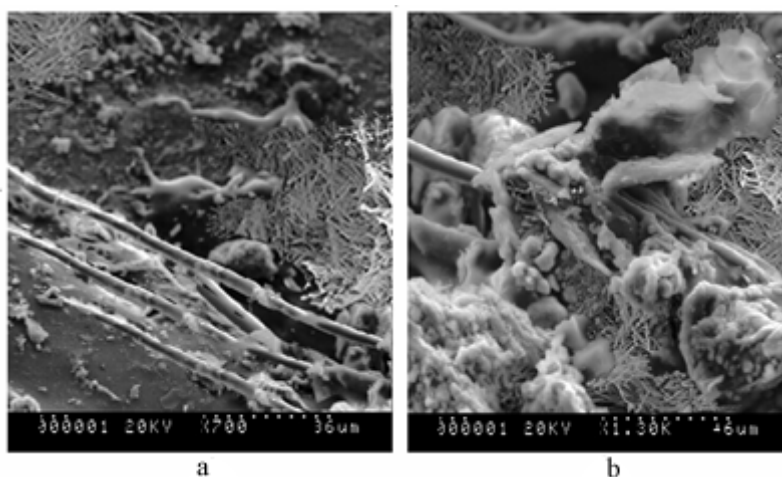


Figura N° 10: Microfotografía de una muestra de toba zeolitizada mostrando especímenes de mordenita con hábito acicular entrecrecidos con esmectitas laminares (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Los agregados fibrosos constituyen otro de los rasgos morfológicos no menos notables de la mordenita; éstos se entrelazan entre sí, al tiempo que originan paquetes muy apretados en sustitución isomórfica con las esmectitas que los recubren parcial y/o totalmente, quedando un producto en forma de segregaciones globulares de colores claros. En estas condiciones, los cristales de mordenita han perdido su idiomorfismo original, adquiriendo sus aristas apariencias xenomórficas e irregulares.

Las esmectitas, en cambio, forman escamas subredondeadas, rasgos que recuerdan los pétalos de una flor; sus bordes, suaves y sinuosos, semejan crestas dentadas muy apretadas que originan eflorescencias compactas (ver figura 11).

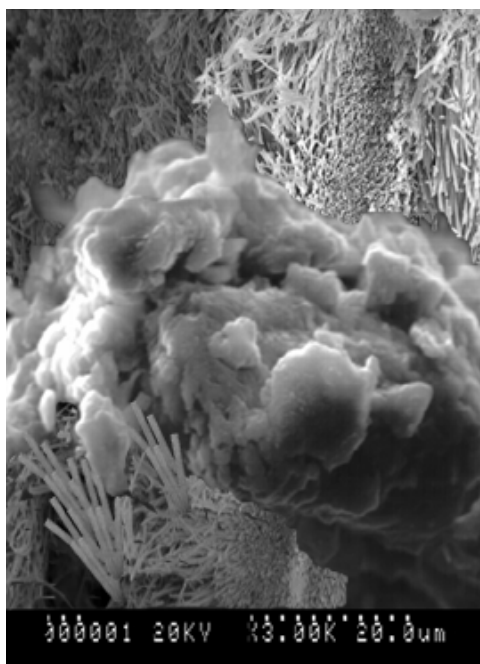


Figura Nº 11: Microfotografía de una muestra de mordenita tomada en la parte noroccidental del yacimiento *San José-Los Escullos*, donde se muestran cristales helicíticos y eflorescentes de esmectitas en forma de racimos y cristales aciculares de mordenita (Fuente: *Costafreda, J.L., 2008*).

Las escamas, generalmente, suelen tener una amplitud de hasta diez micras, y se han desarrollado simultáneamente con cristales aciculares e idiomórficos bien desarrollados de mordenita. Tienen colores típicos gris claro y blanco, pero llegan a ser traslúcidos.

Las esmectitas, por su parte, también forman cristales tabulares, estriados y fibrosos, pero pueden desarrollarse en masas compactas irregulares, muy comunes en este yacimiento. Un rasgo común entre la mordenita y las esmectitas, además de su presencia simultánea en todos los especímenes analizados, es su marcado grado de cristalinidad, aspecto que sugiere un ambiente de formación común, en el cual pudieron predominar procesos de sustitución isomórfica, responsables de los frecuentes intercrecimientos cristalinos. Lo mismo ocurre con los porcentajes de abundancia modal, los cuales sugieren una génesis compartida, afectada por idénticas leyes físicas, químicas y geológicas.

4. Aplicaciones de las zeolitas naturales de España.

Las zeolitas naturales de España, como ocurre con las de otros yacimientos del mundo, han sido destinadas con más o menos éxito a múltiples aplicaciones sencillas y complejas, aunque, en honor a la verdad, se debe reconocer su papel insignificante e ignorado en la palestra económica de este país.

Las zeolitas españolas han sido explotadas durante poco más de tres décadas por la antigua Minas Volcán, S.A., actualmente absorbida por Benesa (Bentonitas especiales, S.A.) para su empleo en la fabricación de productos desodorizantes, en lechos de mascotas, como espesantes y cargas de pinturas, en forma de granulado absorbente con efecto aglomerante y en la industria cerámica; también en calidad de tierras decolorantes y como fertilizante nitrogenado de lenta liberación para la agricultura (ver figura 12).



Figura Nº 12: Muestra natural de toba zeolitizada procedente del yacimiento *San José-Los Escullos* en los envases normalizados empleados por Benesa para su comercialización (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).

En la cubicación de las reservas realizada por la mencionada empresa, se dividió empíricamente el yacimiento en dos partes productivas principales: las "*bentonitas blancas*" y las "*bentonitas beige*"; sin embargo, con el hallazgo de la mordenita en esta zona (Calvo, B., *et al*, 2005) se demostró la invalidez del sistema de clasificación empleado, y la errónea nomenclatura de "*bentonitas blancas*" devino en desuso al establecerse que no eran sino tobas zeolitizadas. A partir de entonces, la visión de los propietarios de la concesión dio un vuelco radical que se manifestó en una rápida subida de los precios del *todo-uno* y de los productos obtenidos del proceso; no obstante, no fueron capaces de ampliar la gama de aplicaciones comerciales e industriales que merecía semejante descubrimiento.

Otra aplicación de interés que se ha dado a estas zeolitas es la relacionada con la recuperación ambiental y la reparación del deterioro edáfico que sufren los suelos de la región de Almería, ejercicio que se llevó a cabo mediante un proyecto

subvencionado completamente por la Fundación Cajamar en el año 2008, con una duración aproximada de dos años (Costafreda, J.L., *et al*, 2008; Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. *et al*, 2011).

El proyecto consistió en la selección de doce zonas desertizadas en los alrededores cercanos de Almería que diferían entre sí desde el punto de vista climatológico, botánico y geológico, y cuya finalidad se centró en la obtención de modelos patrones de comportamiento de la zeolita en relación con el medio ambiente donde serían empleadas.

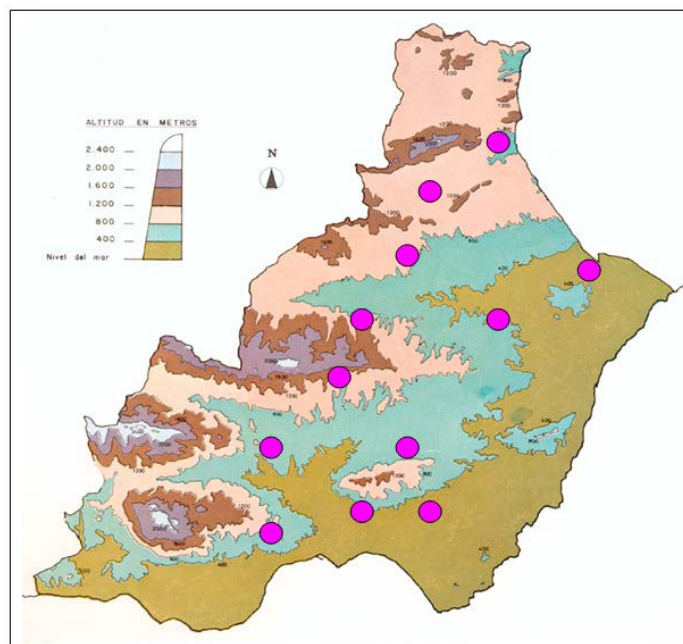


Figura Nº 13: Plano esquemático de ubicación de las áreas seleccionadas para los trabajos de experimentación (Fuente: Fundación Cajamar, 2010).

Con ese propósito, fueron seleccionadas 35 especies vegetales endémicas, entre las cuales se citan la *Ephedra fragillis*, *Genista spartioides*, *Helianthemus almeriense*, *Hyparrhenia hirta*, entre otras (ver figura 14 b), que se plantaron en parcelas construidas expresamente para esta actividad. Se emplearon dos variedades de zeolitas: una de ellas fue la mordenita del yacimiento *San José-Los Escullos*, y la otra una clinoptilolita importada desde el extranjero. Por otro lado, se preparó una muestra volumétrica adicional de zeolita enriquecida en nitrógeno, fósforo y potasio.

En las parcelas, los sustratos fueron dosificados con cantidades normalizadas de compost (ver figura 14 a) fabricado en las plantas que gestionan los residuos orgánicos procedentes de las casi treinta mil hectáreas de invernaderos que existen en la región de Almería. Las proporciones fueron las que se detallan a continuación:

- *Sustrato de zeolita al 100%*
- *Sustrato de Zeolita (25%) + compost (75%)*
- *Sustrato de Zeolita (50%) + compost (50%)*



Figura Nº 14: a) operaciones de cultivo en las zonas seleccionadas; b) modelo de sustrato mixto que contiene: tierra autóctona, compost y zeolita (*Fuente: Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. et al, 2011*).

A pesar de las extremas condiciones climatológicas de la región, manifestadas en una ausencia casi total de pluviometría, se obtuvieron resultados satisfactorios en lo relacionado con el comportamiento del sustrato. Se citan los siguientes:

- El contenido en nitrógeno orgánico se elevó a niveles significativos ($0,16\% \pm 0,04$), dando una relación C/N de 10 a 15,6.
- El fósforo se incrementó en 100 ppm, con relación al contenido inicial de 30 en la misma unidad.
- La CIC del suelo alcanzó el 53%, que supone una mejora considerable en el reservorio de nutrientes.
- Se comprobó un aumento significativo del potasio con promedio de 2,7 meq/100g, influenciado por los mecanismos de interacción entre la zeolita y el compost en el sustrato.
- Se consignó una disminución de las concentraciones tóxicas de Na y Cl desde los niveles anómalos iniciales (35,52 y 46,32) hasta 11,83 y 3,56, respectivamente, que indican condiciones de más tolerancia y menor nocividad.
- El potasio disponible en el suelo aumentó hasta niveles apreciables, gracias a la acción de la zeolita.
- La conductividad eléctrica disminuyó en algunos suelos salinos seleccionados, como Viator y Níjar; mientras que otros suelos, donde esta magnitud era normalmente muy baja, experimentaron un sensible aumento.

- Se verificó una sustancial mejora en la capacidad de retención de humedad y se espaciaron los períodos de riego.

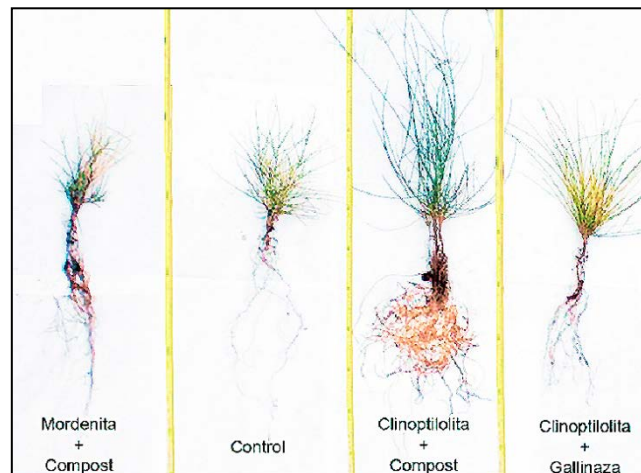


Figura Nº 15: Comparación del ritmo de desarrollo radicular, porte y biomasa de algunas especies empleadas en los experimentos con zeolita y compost en la región de Almería (*Cortesía de Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. et al, 2011*).

Desde el punto de vista del comportamiento de las plantas, se llegó a las conclusiones siguientes:

1. El crecimiento radicular de las plantas alcanzó varios órdenes de magnitud, según los resultados del cálculo del biovolumen.
2. Gran aumento del porte y notable crecimiento de la biomasa.
3. Alto porcentaje de supervivencia de las especies plantadas.
4. Aumento significativo de germinaciones naturales.

Entre las aplicaciones a que fueron orientadas las zeolitas naturales procedentes del yacimiento *San José-Los Escullos*, quizás con mayor rigor científico, tecnológico y práctico, figura su papel como puzolanas en la fabricación de morteros, hormigones y cementos (Costafreda, J.L., 2008; Costafreda, J.L., *et al*, 2009; Costafreda, J.L., 2011; Costafreda, J.L. *et al*, 2011 y Rosell, M.B., *et al*, 2011).

Para determinar la eficacia de estas zeolitas en la fabricación de morteros y hormigones se investigó, en primer lugar, su comportamiento como puzolanas naturales mediante ensayos normalizados, como la conductividad eléctrica y la puzolanicidad para cementos puzolánicos; en segundo lugar, se aplicó el criterio de su capacidad para sustituir parcialmente al cemento pórtland en las mezclas cementicias ordinarias, siendo las relaciones más adecuadas las que se obtienen de mezclas con razón 75/25 y 70/30 (Costafreda, J.L., 2008).

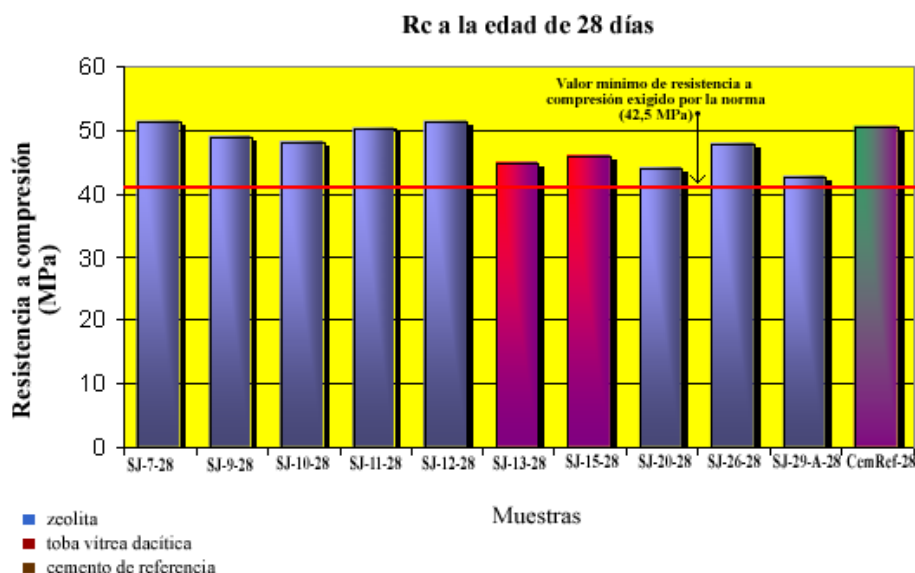


Figura Nº 16: Comparación de los valores de resistencia mecánica a compresión correspondiente a las muestras de morteros con puzolana natural y al cemento de referencia para la edad de 28 días (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Los resultados obtenidos fueron significativos, no sólo porque se alcanzaron resistencias mecánicas normales en probetas de morteros y hormigones superiores a los 50 Mpa a los veintiocho días (ver figura 16), evidenciando así su durabilidad, sino porque la calidad de la mezcla *cemento-zeolita* ofreció garantías tan deseables como las que se mencionan a continuación:

- Baja densidad de los morteros y hormigones, que permite la fabricación de estructuras más ligeras.
- Consistencia adecuada de la mezcla, en el sentido de ser menos plásticas y poseer mayor *trabajabilidad*, que favorece su puesta en obra, incluso en los escenarios más complejos y prácticamente inaccesibles.
- Gran estabilidad de volumen, representada por los bajos valores de expansividad (entre 0,09% y 0,1%). Las normas europeas exigen que las mezclas deben experimentar el proceso de expansión sólo por debajo del 10%.
- Mayor tiempo de fraguado, que garantiza la hidratación total de los silicatos de reactividad más lenta, como las belitas (C_2S), con el correspondiente aumento de las resistencias química y física de los morteros y hormigones.
- Bajo calor de hidratación, gracias a las propiedades absorbentes de la zeolita, que preserva eficientemente a los morteros y hormigones de la retracción térmico-plástica, la expansión y la fisuración.

- Altos valores del Índice de Actividad Resistente (IAR), que en todos los casos superó el 75%.

Los resultados de los experimentos realizados con vistas a establecer la calidad de los cementos obtenidos mediante mezclas normalizadas con zeolitas fueron no menos alentadores, ya que mostraron propiedades ventajosas en forma de mayor resistencia química, menor calor de hidratación y mayor inhibición de la reacción álcalis/árido. Entre estos cementos figuran los que se nombran a continuación:

- Cemento pórtland con adiciones resistentes a los sulfatos y al agua de mar (Tipo II/A-P y II/B-P-clase de resistencia 42,5 R/SR/MR).
- Cementos con adiciones puzolánicos (Tipo IV/A y IV-B R/SR/MR).
- Cementos compuestos (Tipo V/A R/SR).

Sin embargo, las aplicaciones de las zeolitas de España se extendieron a campos más amplios, como es el caso del aprovechamiento, gestión y reciclaje de los residuos de demolición y construcción (RCD) urbanos, aprovechando las capacidades físico-químicas de estos minerales.

Para lograr los objetivos propuestos, los investigadores elaboraron previamente un estudio profundo de los RCD que incluyó, entre otros procedimientos, la determinación de su naturaleza química y física, su comportamiento ante los agentes externos, su procedencia y su calidad tecnológica (ver figura 17).

En una segunda fase determinaron la influencia que ejerce la zeolita en las reacciones hidráulicas que operan en las interfases *cemento-zeolita-árido natural-RCD-agua*; sin descuidar la reactividad puzolánica, el fraguado y los incrementos de resistencias iniciales y normales, respectivamente.

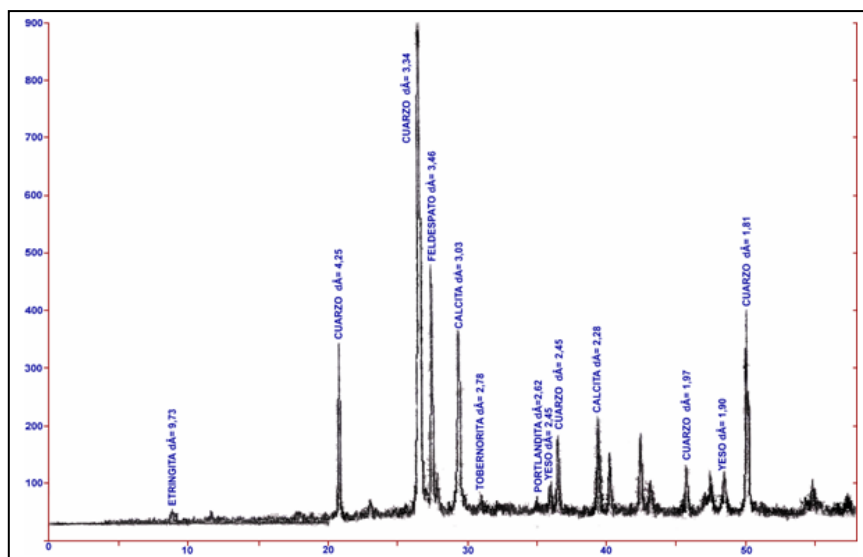


Figura Nº 17: Difractograma obtenido mediante el estudio de difracción de rayos x de una muestra de RCD. (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Establecido y desarrollado todo el conjunto de trabajos previos, los investigadores elaboraron los proyectos para la dosificación normalizada de las mezclas, según se aprecia en la tabla 2.

Tabla N° 2: Dosificación de mezclas, indicándose también los porcentajes de adición Vs sustracción de los componentes de los morteros (*Fuente: Costafreda, J.L., 2008*).

Nomenclatura	Arena normalizada (%)	Árido reciclado (%)	Zeolita (%)	Cemento (%)	Agua desmineralizada (g)
ZR01	100	0	0	100	225
ZR02	100	0	25	75	225
ZR03	75	25	25	75	250
ZR04	50	50	25	75	250
ZR05	25	75	25	75	250
ZR06	0	100	25	75	250

El diseño de la mezcla ZR01 representa el elemento patrón mediante el cual se evaluó la evolución de las demás mezclas durante varios períodos de tiempo. Las restantes nomenclaturas hacen referencia a aquella parte del experimento en la cual se añadieron y/o sustrajeron de modo inversamente proporcional cantidades normalizadas, hasta que una de las partes alcanzó el valor 0 (ZR06), referido al contenido en arena normalizada vs árido reciclado.

Se interpreta que, además de otros propósitos, el criterio aplicado en cada caso no fue otro que el de introducir ahorros sustanciales de cemento y árido natural (*arena normalizada*) en las mezclas, y de emplear los mayores volúmenes posibles de RCD.

Los resultados obtenidos indicaron una evolución significativa en el incremento de los valores de resistencias mecánicas, ya visibles desde los períodos iniciales, constatándose que todos los especímenes se enmarcaban dentro del rango normalizado $\geq 42,5$ - $\leq 62,5$ Mpa, para un período de curado de la mezcla de 28 días; incluso, con un aumento sensiblemente mayor a 90 días (ver tabla 3 y figura 18, respectivamente).

Tabla N° 3: Resistencias mecánicas obtenidas en un período de veintiocho días a partir de probetas elaboradas con diferentes dosificaciones (*Fuente: Costafreda, J.L., 2008*).

MUESTRA	DOSIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS (%)	PERÍODO	RESISTENCIA A COMPRESIÓN Mpa
ZR01	(100 AN + 100 CEM + 225 H ₂ O)	28 días	54,8
ZR02	(100 AN + 75 CEM + 25Pz + 225 H ₂ O)		51,5
ZR03	(75 AN + 25 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		49,0
ZR04	(50 AN + 50 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		47,6
ZR05	(25 AN + 75 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		45,6
ZR06	(0 AN + 100 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		44,0

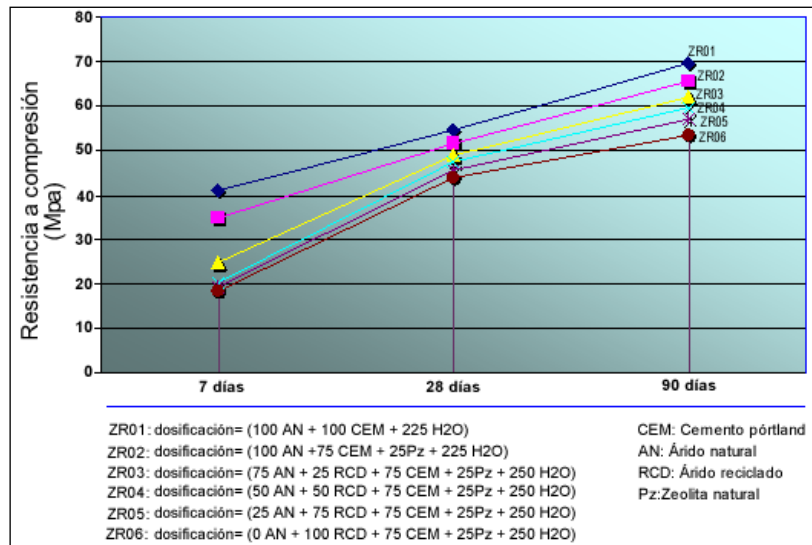


Figura N° 18: Evolución en el tiempo de los valores de resistencia a compresión para las distintas dosificaciones en relación a diferentes edades de ensayo (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Tras los resultados obtenidos, los investigadores llegaron a dos conclusiones: la primera de ellas establece que el RCD, convenientemente dosificado y triturado hasta una granulometría variable entre 0,5-1,0 milímetro, es capaz de sustituir al árido natural en las mezclas de morteros y hormigones; la segunda consigna el hecho de que la presencia del RCD, a pesar de poseer éste una composición química en la cual se advierte claramente un contenido en SiO_2 por debajo del 40%, no representa un problema que afecta negativamente el incremento de las resistencias, ya que, al parecer, este déficit suele ser compensado con el aporte en sílice dispensado por la zeolita.

Dicho lo anterior, ha quedado establecido que la mayoría de los proyectos de mezclas que incorporan puzolanas de la naturaleza de las zeolitas naturales garantizan la reactividad hidráulica en el proceso de fraguado, así como el incremento del índice de actividad resistente, conforme transcurre el tiempo (ver figura 19).

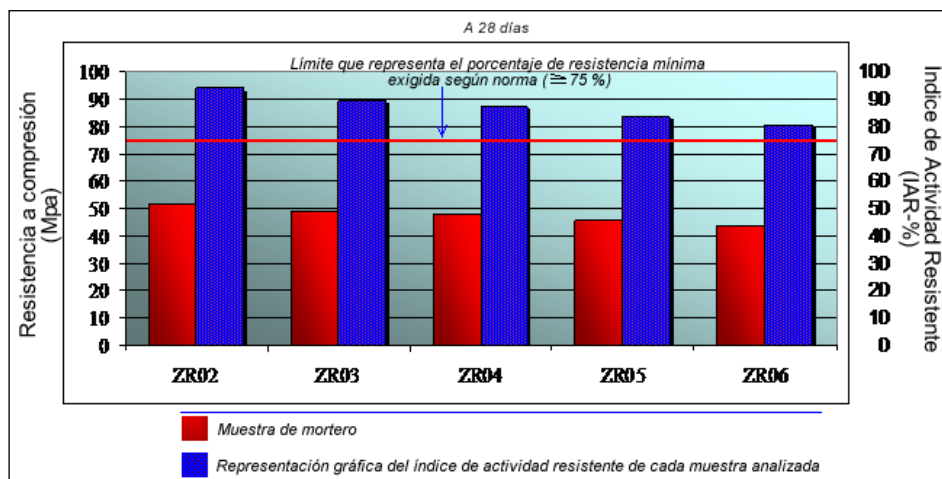


Figura N° 19: Evolución del índice de actividad resistente (IAR) en relación con las mezclas de diferentes dosificaciones (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Aranzazu, M., *et. al*, 2011 han propuesto una novedosa aplicación para las zeolitas naturales de España que consiste en su utilización en los cementos como sustituto directo del yeso en la regulación del fraguado, idea que parte, en un principio, del empleo correcto de las propiedades de las zeolitas.

Es ampliamente conocido que la acción del yeso en el clinker se debe a su gran solubilidad y al efecto de sobresaturación que esto provoca en la disolución, favoreciendo ciertas condiciones que impiden la hidratación espontánea de los aluminatos así como la formación brusca de etringita. Este mismo principio ha sido tenido en cuenta por estos investigadores a la hora de usar zeolita natural, la cual, a pesar de no disolverse como el yeso, es capaz de reaccionar con el hidróxido de calcio para impedir la formación de portlandita e inhibir la hidratación del C_3A , la formación de sales de candlot y de aluminatos tetracálcicos. Sin embargo, permite que ciertos silicatos, como la belita, reaccionen lentamente hasta su total hidratación, con la cristalización de nuevas fases mineralógicas bastante más estables que las que se forman en condiciones normales.

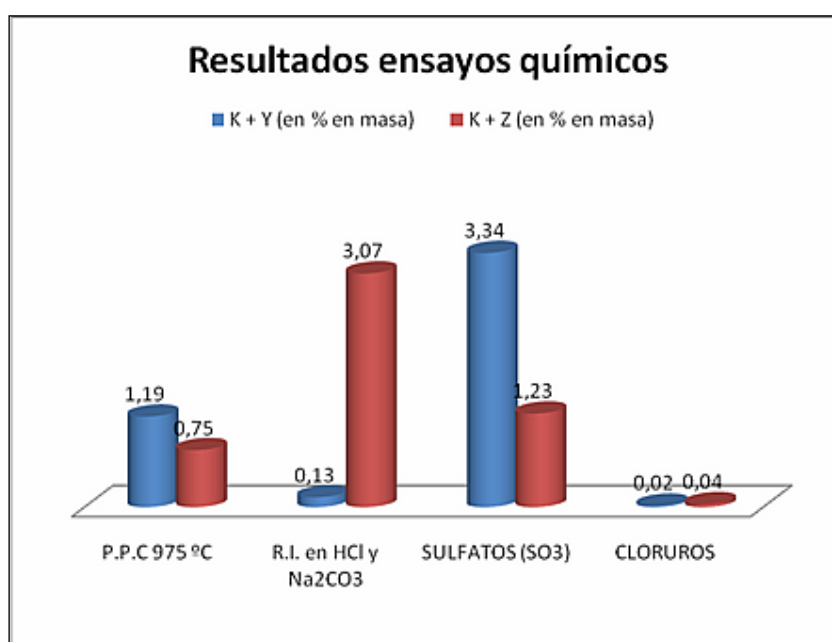


Figura Nº 20: Representación gráfica de los resultados del análisis químico de las mezclas (K+Z) y (K+Y). (K+Z)¹ / (K+Y)²: 1 Clinker + zeolita; 2 Clinker + yeso (cemento de referencia) (Fuente: Aranzazu, M., *et. al*, 2011).

Las conclusiones que ofrecieron los trabajos de estos investigadores demostraron que los cementos en cuya composición la zeolita sustituye totalmente al yeso son bajos en sulfatos (<1,23%) y en cloruros (<0,04%), y muestran bajos valores de pérdida por calcinación (0,75%). Sin embargo, poseen contenidos sensiblemente altos en residuos insolubles, propiciado por la presencia anómala de fases cristalinas estables, muy típico en las zeolitas, que no son susceptibles de detectarse en el yeso debido su extrema solubilidad (ver figura 20).

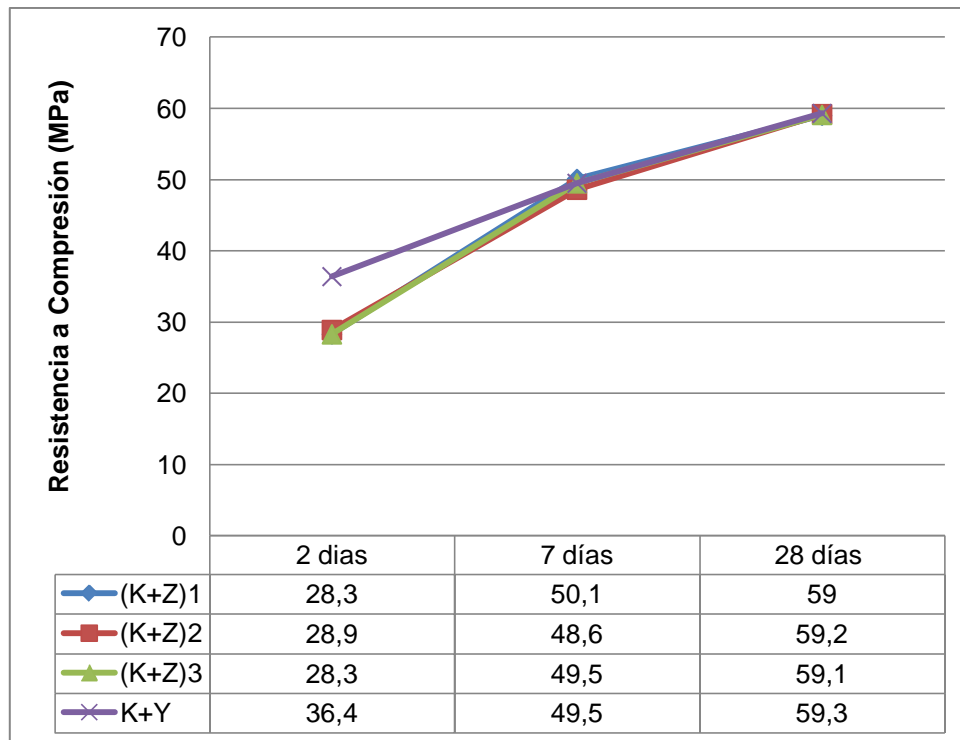


Figura N° 21: Evolución de los valores de resistencias mecánicas (Fuente: Aranzazu, M., et. al, 2011).

Otros aspectos importantes suscritos por estas investigaciones son los relacionados con las magníficas propiedades físicas de las mezclas, traducido en consistencias adecuadas que aportan gran trabajabilidad a las mismas. En adición a esto, están las notables resistencias mecánicas normales conseguidas en períodos de veintiocho días, que superaron muchas veces las del cemento de referencia (ver figura 21).

Sin embargo, a pesar de la consistencia de los argumentos planteados para demostrar la eficacia de las zeolitas en la sustitución del yeso en el clínker, se estima conveniente señalar algunos factores que podrían confirmar lo anterior desde otro punto de vista. Durante los procesos de calentamiento en los hornos, la desintegración del grupo sulfato, a partir del yeso, libera ciertas cantidades de azufre que reacciona rápidamente con el vapor de agua procedente de las reacciones exotérmicas; en estas condiciones, se produce dióxido de azufre como producto inestable de reacción, convirtiéndose después en ácido sulfúrico, cuya combinación con el hidróxido de calcio forma el CaSO_4 , altamente perjudicial para cementos, morteros y hormigones, por su tendencia a la expansividad.

Conforme a los anteriores criterios, podría plantearse entonces que si el yeso regula la velocidad del fraguado mediante un proceso de *disolución-saturación*, la zeolita es capaz de reproducir el mismo sistema a través del intercambio iónico y de sus propiedades puzolánicas intrínsecas. Además, estos minerales apenas contienen ciertas cantidades de sulfato en su composición, a diferencia del yeso; de este modo, su uso evitaría la incorporación de esta sal al clínker y a la pasta, respectivamente, suprimiéndose así las conocidas patologías que experimentan algunas obras a mediano y largo plazo.

5. Minería.

Ya se ha comentado antes que a raíz de las investigaciones realizadas en el sureste de la Península Ibérica ha quedado establecido que existe, hasta el momento, un único yacimiento de zeolita con potencial económico, conocido como *Los Murcianos*. A partir del descubrimiento de zeolita en esta concesión minera (Calvo, B. *et al*, 2005; Costafreda, J.L., 2008) se convino renombrar informalmente al yacimiento como *San José-Los Escullos*, no sólo en alusión a dicho hallazgo, sino por haberse detectado mineralización zeolítica más allá de los límites de la concesión. Naturalmente, vale decir que esta nueva denominación no está animada por ninguna intención que atente contra la auténtica propietaria de la concesión.

El yacimiento se encuentra ubicado en la Provincia de Almería, entre los municipios de Rodalquilar, Los Escullos y San José de Níjar, aproximadamente a 4 kilómetros al Noreste de éste último, siguiendo la línea de la costa. Las coordenadas geográficas 2° 4' 08" de Longitud Oeste y 36° 46' 42" de Latitud Norte, son las que limitan con exactitud el referido punto.

El acceso a la zona es óptimo, y puede hacerse de dos formas posibles: desde Almería hacia Murcia: por la N-344 / E-15 (N-340) hasta la salida de El Retamar, en dirección a Ruescas, El Pozo de los Frailes y San José. Desde Murcia hacia Almería: por la N-344 / E-5 hasta la salida 487 hacia Campohermoso, en dirección a San José por la AL-100.

El rumbo del yacimiento es noreste - suroeste, con dimensiones aproximadas de trescientos cincuenta metros por su eje longitudinal y doscientos metros de ancho. Consta, además, de dos áreas de explotación: una al noreste y otra al sur-suroeste.

La explotación se ha llevado a cabo mediante el método a *cielo abierto*, con desarrollo de bancos de 10 metros de alturas y bermas de 8 metros. La potencia del cuerpo explotado es de 50 m, de muro a techo, y en la zona explotada se realizó en tres bancos de 10 m de altura y bermas de 8 m. La dirección según la cual se desarrollan los trabajos de extracción es este-oeste. Actualmente, la profundidad de la corta oscila entre 30 y 35 metros.

Las operaciones mineras fueron paralizadas en el año 2006, sin embargo, con anterioridad a esta fecha los trabajos de explotación eran muy limitados, temporeros, y rígidamente condicionados por las normativas del Parque Natural del Cabo de Gata, que sólo permitía el acceso al yacimiento de hasta tres camiones cada quince días.

El cálculo de los recursos de este yacimiento, efectuado en el año 1996, aseguró un volumen total de 1.840.426 toneladas de reservas demostradas, con una ley del 98%, y ese mismo año se obtuvo una producción de apenas 2.436 toneladas.

En el año 1997 experimentó un discreto incremento en unas 6.420 toneladas, que siguió en aumento hasta alcanzar una producción de 42.800 toneladas en el año 2000. Este año marcó un punto de inflexión a partir del cual el ritmo de producción devino en una fuerte declinación hasta las 8.640 toneladas.

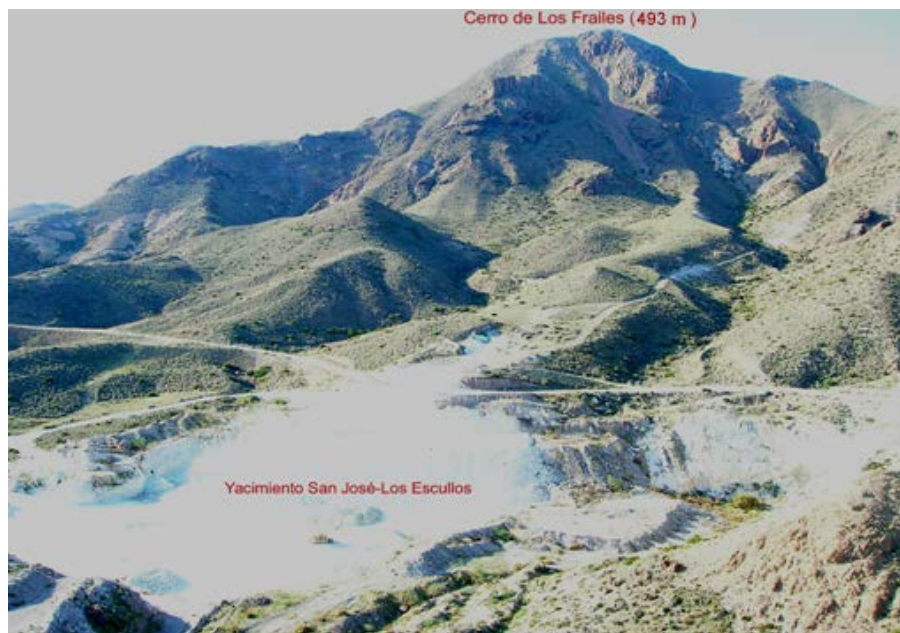


Figura Nº 22: Vista panorámica del yacimiento San José-Los Escullos (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Inexplicablemente, la producción del año 2006 vuelve a experimentar un marcado aumento, situándose en las 13.770 toneladas; sin embargo, ese mismo año los propietarios deciden paralizar indefinidamente las operaciones mineras, siendo una de las causas principales, al parecer, la fuerte crisis experimentada por el sector de la construcción en España.

El coste medio del *todo-uno*, a excepción de un pequeño período que coincidió con el descubrimiento de la zeolita en este yacimiento, se mantuvo siempre en el orden de 7,88 euros la tonelada, referido al mineral minado y acopiado in situ, incrementándose en 12 euros una vez entregado en planta, deduciéndose en este incremento, fundamentalmente, el coste del transporte por carretera.

Por su parte, el precio de los productos finales se fijó en los 140 euros la tonelada, incremento producido por el condicionamiento de la materia prima, consistente en un secado y molienda simultáneos mediante el empleo de molinos pendulares, que garantizaban una fracción granulométrica inferior a las 80 micras.

De forma concluyente se puede argüir que la producción total de *todo-uno* de zeolita en el yacimiento *San José-Los Escullos* se calcula en unas 213.344 toneladas, cifra que, evidentemente, da una idea parcial de la realidad productiva, si se tiene en cuenta que la explotación de este yacimiento se remonta a cuarenta años atrás, y no ha sido posible recopilar los datos históricos de su actividad minera.

6. Perspectivas del mercado de las zeolitas naturales en España.

La ruptura de la burbuja inmobiliaria en el año 2006 marcó un punto de inflexión negativo a partir del cual se desencadenó una desvalorización no sólo del mercado inmobiliario, sino también de los múltiples sectores afines al mismo, entre los cuales posiblemente los materiales de construcción, en toda su amplitud, fueron los más

perjudicados, afectando de igual modo a las concesiones mineras de áridos y a las industrias de fabricación de materiales, sin posibilidad de remonte a día de hoy.

Pero si las perspectivas del panorama minero, en especial el de los recursos no metálicos, experimentaran un giro positivo, el yacimiento *San José-Los Escullos* tendría capacidad para garantizar ingentes cantidades de materias primas, ya que posee una disponibilidad de 1.626.656 toneladas de reservas demostradas, según los cálculos de los propietarios de la concesión. Además, se podría prescindir de los gastos que se generarían en las preparaciones mineras, desmontes, destapes, obras de infraestructuras, instalaciones eléctricas, investigaciones mineras, tratamiento, restauración, entre otras, puesto que estas condiciones ya están creadas y quedaron prácticamente intactas desde el momento en que cesaron las operaciones.

Sumado a lo anterior hay dos detalles de merecida importancia: el primero de ellos se refiere al magnífico grado de aflorabilidad del yacimiento; el segundo alude a los resultados de las investigaciones científicas realizadas en el área desde hace una década (Calvo, B., *et al.*, 2005; Costafreda, J.L., 2008), en las cuales quedaron demostradas las propiedades puzolánicas, no sólo de las tobas zeolitizadas, sino también de las tobas dacíticas (Costafreda, J.L., *et al.* 2010) que yacen en el flanco nororiental del yacimiento, tradicionalmente expulsadas a las escombreras, y las bentonitas del frente sur de explotación (Costafreda, J.L., *et al.* 2010).

De tenerse en cuenta estos detalles, el proceso de extracción no sería excesivamente selectivo en un futuro, ya que se incluirían las mencionadas materias primas en el mismo volumen unitario del *todo-uno*, asegurándose, además de la deseada productividad y el ahorro de tiempo en las operaciones relacionadas con el flujo *arranque-carga-transporte-producto-calidad*, un máximo aprovechamiento de la materia prima natural y, por consiguiente, una vida útil más prolongada del proceso de extracción. Unido a esto existe buena comunicación con los puertos marítimos, la red de carreteras y las fábricas de cementos.

Desde el punto de vista de la disponibilidad y diversidad de los productos que se obtendrían a partir de la materia prima mineral de este yacimiento, podrían citarse multitud de ejemplos ubicables en el mercado en un futuro, y de los cuales sólo se mencionan en exclusiva los cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar, cuya importancia merece algunas líneas.

La variada y compleja geología española ha dado pie a la formación de concentraciones anómalas de sulfatos en los suelos y en las aguas que entran en contacto con las edificaciones y estructuras construidas en esos escenarios, y juegan un papel nocivo en dependencia de la permeabilidad del mortero (Rosell, M. 2006) y del modo de incorporación directa cuando se hace uso de agregados contaminados, cuestión que en la cotidianeidad constituye una desafortunada práctica.

Es de común conocimiento que cuando se fabrican cementos resistentes al ataque de los sulfatos y al agua de mar se debe guardar especial cuidado en el cálculo del contenido en aluminato tricálcico (C_3A), cuya presencia en el clínker no debe superar el 5%, razón que se justifica mediante el criterio de que el grado de agresividad de

los sulfatos está relacionado directamente con el contenido de este compuesto en el propio cemento. También es deseable que la relación $C_3A + C_4AF$ tenga un comportamiento tal que su valor iguale o sea inferior al 22%.

Los testimonios aportados tras las recientes investigaciones con las zeolitas del sureste de España indican claramente la eficacia de estos minerales como materias primas en la fabricación de cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar, mediante ensayos realizados a escala semiindustrial y de laboratorio, respectivamente. Las conclusiones más relevantes se enfocan en los contenidos muy bajos de C_3A y en los valores obtenidos mediante el cálculo de la relación $C_3A + C_4AF$, generalmente cercanos al 18%.

Sin embargo, las zeolitas de España han pasado con éxito otras pruebas igualmente importantes que las certifican como puzolanas idóneas para la fabricación de estos cementos, como se indica en los siguientes resultados:

- Relación $SiO_2/(CaO + MgO)$: > 40%.
- Relación $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$: > 75%
- SiO_2 reactiva: > 67%.
- CaO reactivo: > 1,6%.
- SO_3 : < 0,04%.
- Ensayo de puzolanidad: concentración $Ca(OH)_2$ >49 mmol/l / concentración CaO entre 5-9 (mmol/l) para 7 días; mientras que a 15 días se alcanzaron valores de concentración superiores a los 64 mmol/l para el $Ca(OH)_2$, y entre 3-4 mmol/l para el CaO .
- Resistencias mecánicas: >50 Mpa a 28 días.
- Índice de actividad resistente: >90%.

La determinación de los contenidos en SiO_2 , CaO y MgO es de vital importancia para la evaluación racional de los materiales puzolánicos, destinados a ser mezclados con el clinker de los cementos resistentes al ataque de los sulfatos y al agua de mar. La relación entre los óxidos mencionados se obtiene de la división del dióxido de silicio entre el resultado de la suma de los óxidos de calcio y de magnesio, respectivamente; cuyo producto debe ser siempre superior al 3,5%. Los valores de cada compuesto se obtienen por medio del análisis químico de los materiales puzolánicos, elegidos para las adiciones al cemento pòrtland de referencia.

Por su parte, la relación $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ indica que las zeolitas naturales superan el umbral mínimo normalizado, razón que consigna, de forma prácticamente infalible, su carácter puzolánico.

En el cálculo de los componentes esenciales del cemento se establece una vez más la eficacia de las zeolitas; por ejemplo, los altos contenidos en sílice y óxido de calcio reactivos señalan que casi la totalidad de los compuestos toma parte en las reacciones hidráulicas, y este factor favorece la formación de las fases estables y las resistencias mecánicas de los cementos. Sólo una ínfima porción de los mismos (SiO_2 : 7,71% y CaO : 0,27%) se convierte en residuos insolubles.

Vale la pena llamar la atención sobre el comportamiento de los sulfatos ($<0,04\%$) y de los óxidos de magnesio ($<0,96\%$), si se hace la comparación de sus contenidos con los límites exigidos por las normas ($\leq 4,0\%$ y $< 5\%$, respectivamente), condición que añade valor a estas zeolitas.

La determinación de las propiedades puzolánicas de las zeolitas de España las señalan como materiales puzolánicos, como se ha comentado antes; y en los cuantiosos ensayos realizados al respecto, y publicados con posterioridad, se establece con claridad que los valores de puzolanicidad muestran una persistente tendencia a situarse por debajo de la isoterma de concentración de saturación en óxido de calcio, situación que se refuerza cuando estos análisis se realizan en un período mayor de siete días (ver figura 23).

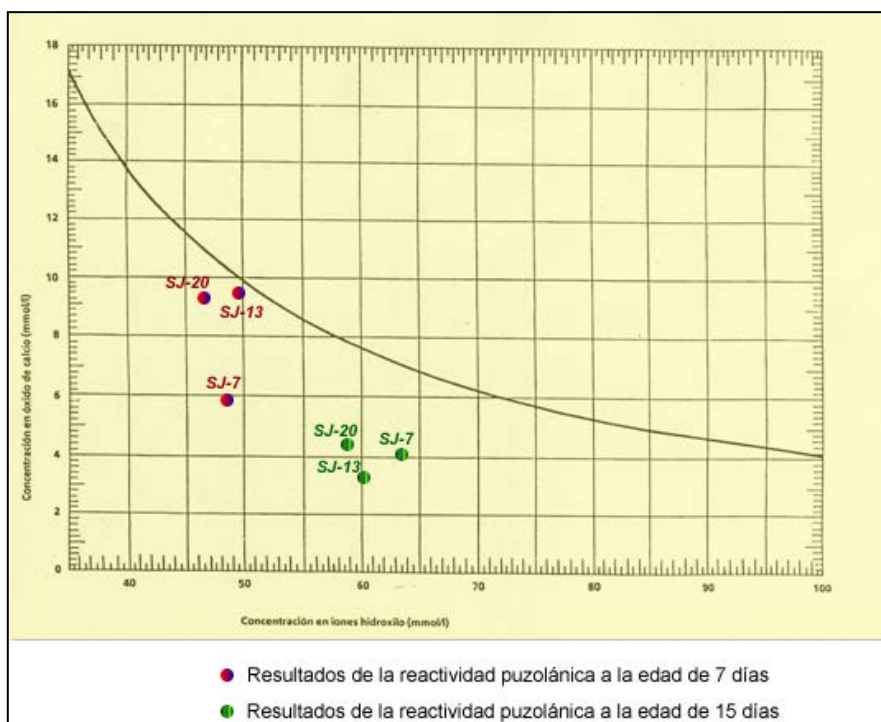


Figura Nº 23: Representación gráfica de la reactividad puzolánica de algunas muestras de zeolita del yacimiento *San José –Los Escullos*, Cabo de Gata, en disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para períodos de 7 y 15 días, respectivamente (*Fuente: Costafreda, J.L., 2008*).

En calidad de valor añadido, se concluye que los cementos elaborados a base de estas zeolitas poseen bajo calor de hidratación, argumento que tiene su raíz en los resultados obtenidos del ensayo semiadiabático de Langavant, a lo largo de un período normalizado de cinco días, llegando a producir una energía térmica inferior a los 272 J/g (65 cal/g). Esta propiedad los convierte en cementos con baja *liberación térmica*.

7. Bibliografía.

- Aranzazu, M., Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Martín, D. (2011). Aplicabilidad de las zeolitas como regulador de fraguado. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador*. Págs. 12.
- Arribas, A. (1992). Las mineralizaciones de metales preciosos de la Zona Central del Cabo de Gata (Almería) en el contexto metalogénico del Sureste de España. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. pp. 109-148 y 186-237.
- Benito, R., García, J. y Valle, F. (1997). Mineralogía y geoquímica del yacimiento de mordenita de Los Escullos (Cabo de Gata). Recursos y medioambiente en el sureste peninsular. pp. 291-306.
- Bordet, P. (1985). Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du SudEst). Doc. Et Trav. IGAL, París. 8. p.
- Calvo, B., Costafreda, J. L. y Estévez, E. (2005). Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento Los Murcianos, Almería. *V Congreso Ibérico de Geoquímica, Soria*. 2005. 10 p.
- Castroviejo, R. (1999). Edificios volcánicos y estructuras de colapso en relación con las mineralizaciones auríferas de Rodalquilar: una nueva interpretación. Dpto. Ingeniería Geológica E.T.S.I. de Minas de Madrid. Apuntes de clases. 28 p.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid*: 515 p.
- Costafreda, J.L., (2011). Granulometría y reacción puzolánica. *IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2011*. La Habana, Cuba. Págs. 6.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007). Calidad de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata como agregados activos en cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar. *V Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Panamá*. Págs. 13.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2008). Proyecto para la recuperación ambiental de algunas zonas de Almería con el Empleo de las zeolitas del yacimiento San José-Los Escullos, en Cabo de Gata. *Fundación Cajamar-Escuela de Minas y Energía de Madrid*. 15 pp.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2010). Descripción de algunas zonas perspectivas para la explotación de bentonitas en el sureste de España. *I Jornadas de Minería, Energía y Desarrollo. Río Turbio, Argentina*. Págs. 10.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2010). Criterios para el aprovechamiento de tobas dacíticas en la sustitución de cemento pórtland en morteros y hormigones. *VIII Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción*. Lima, Perú. Págs. 9.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2011). Contribución de la zeolita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador*. Págs. 10.
- Costafreda, J.L., Rosell, M. y Calvo, B. (2009). Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. *VII Congreso Ibérico. X Congreso Nacional de Geoquímica*. Soria, España. Págs. 10.
- Cunningham, C., Arribas, A. JR., Rytuba, J. y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain. Part I: Evolution of the Los Frailes Caldera. *Mineral Deposit*. pp. 21-28.
- Domene, M.A., Agüera, J.M., Uceda, M., Buendía, D., Racero, J.L. y Sevilla, A. (2011). Nuevas soluciones para la restauración ambiental en zonas áridas. *Cuaderno interdisciplinar de desarrollo sostenible (CUIDES)*. Nº6. 39 pp.

- Fernández Soler, J. M. (1987). Análisis e interpretación de los materiales volcánicos del Cerro de Los Frailes (Cabo de Gata, Almería). *Estudios Geológicos*, 43. pp. 359-366.
- Fernández Soler, J. M. (1992). El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrológico. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 243 p.
- Fúster, J. M., Aguilar, M. J. y García, A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de Los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 21. pp. 199-222.
- Lodder, W. (1966). Gold-alunite deposits and zonal wallrock alteration near Rodalquilar, SE Spain. *Veenanm & Zonen-Wageningen*. 93 p.
- Mapa Geológico de España (1983). Escala 1:50.000. El Pozo de los Frailes. Instituto Geológico y Minero de España. Segunda Serie-Primera Edición. pp.1-35.
- Martín Vivaldi, J. L. y López, F. (1975). Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería). *Boletín Geológico y Minero*, 86. pp. 187-192.
- Rosell, M., Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Pérez, B. (2011). Influencia de la adición de zeolita en las propiedades micro y macroestructurales en pastas y morteros. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador*. Págs. 12.
- Rytuba, J., Arribas, A. JR., Cunningham, C., McKee, E., Podwysocki, M., Smith, J., Kelly, W. y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II. Evolution of the Rodalquilar caldera complex and associates gold-alunite deposits. *Mineral Deposit*. pp. 529-535.
- Sánchez, V. (1968). Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del sector central de la formación del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 24. pp. 1-38.
- Sevilla, A. (2010). The Cajamar Foundation land restoration programme. *European Society for soil conservation. Newsletter 3/2010*. Pp. 16-20.
- Utada, M. (1997). Zeolites in hydrothermally altered rocks and revised 2001. En: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. pp. 305-322.